

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭61-53275

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)3月17日

C 07 D 307/46

6640-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 2-アシルフラン系化合物の製法

⑮ 特 願 昭59-175729

⑯ 出 願 昭59(1984)8月23日

⑰ 発 明 者 松 本 圭 三 八幡市男山美桜13-16
⑱ 発 明 者 今 井 敏 之 大阪市港区築港3-3番1-515
⑲ 発 明 者 畑 中 利 文 尼崎市武庫之荘4-10番1-114
⑳ 出 願 人 荒川化学工業株式会社 大阪市東区平野町1丁目二一
㉑ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太

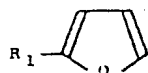
明 細 書

1 発明の名称

2-アシルフラン系化合物の製法

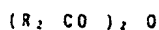
2 特許請求の範囲

1 一般式(I):



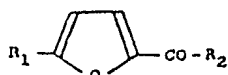
(I)

(式中、 R_1 は水素原子、メチル基、エチル基である)で表わされるフラン系化合物と、
一般式(I):



(II)

(式中、 R_2 はメチル基、エチル基である)
で表わされる酸酐水物とを有酸スルホン酸の
存在下で反応させて生成した一般式(II):



(II)

(式中、 R_1 、 R_2 は前記と同じ)で表わさ

れる2-アシルフラン系化合物および副生カルボン酸を含有する反応液にアルコールを加えて副生カルボン酸をエステル化して除去することを特徴とする2-アシルフラン系化合物の製法。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は2-アシルフラン系化合物の製法に関する。

[従来の技術]

従来より、アシルフラン系化合物は、医薬、香料などの原料となる α -アルキルフルフリルアミンあるいは α -アルキルフルフリルアルコールなどを製造するための原料として使用されている。

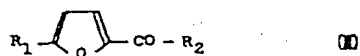
前記のごとき有用なアシルフラン系化合物、たとえば2-アセチルフランはフラン系化合物であるフランと無水酢酸とを正リン酸を触媒として反応させることによって製造されている。

しかしながら、この方法により2-アセチルフランを製造すると、無水酢酸をフランに対して2倍モル以上も使用しなければ、満足する収率で2-アセチルフランをうることができない。このため多量の未反応の無水酢酸が残存し、これを多量の塩基性物質で中和し、塩を形成させて除去する必要がある、製造工程が煩雑となる。また、上記過剰分の無水酢酸は再使用できないため、目的物の製造コストが高くなるなどの不利を生じる。

このような問題を解消するため、触媒として三フッ化ホウ素酢酸塩を用い、無水酢酸をフランに対して小過剰で反応させ、比較的高収率で2-アセチルフランをうる方法も提案されているが、この方法にも、たとえばステンレス製の反応装置を用いたばあいには、該装置の腐蝕が激しく、さらに前記のごとき触媒が含有されている廃水処理が容易でないなどの問題がある。

〔尾明が解決しようとする問題点〕

本発明は、たとえば前記のごとき2-アセチ



(式中、 R_1 、 R_2 は前記と同じ) で表わされる 2-アシルフラン系化合物および副生カルボン酸を含有する反応液にアルコールを加えて副生カルボン酸をエステル化して除去することの特徴とする 2-アシルフラン系化合物の製法に因する。

【 实 施 例 】

本発明に用いるフラン系化合物は、一般式(II)：



(式中、R₁ は水素原子、メチル基、エチル基である) で表わされる化合物であり、具体的にはフラン、2-メチルフラン、2-エチルフランなどがあげられる。

本発明に用いる酸類水物は、一般式(I)：



ルフランを製造するばあいには生ずる無水酢酸を大過剰に使用することによる製造コストの増大、多量に残存する未反応無水酢酸の処理が煩雑であるなどの問題、あるいはその改良法を採用したばあいには生ずる三フッ化ホウ素による装置の腐蝕や、該触媒が含有されている廃水処理がしにくいなどの問題を解決するためになされたものである。

【問題点を解決するための手段】

本说明以一般式(I)：



(式中、R₁は水素原子、メチル基、エチル基である)で表わされるフラン系化合物と、一般式(II)：



(式中、 R_1 はメチル基、エチル基である)で
誘わされる置換水物とを有炭スルホン酸の存在
下で反応させて生成した一般式(II)：

(式中、 R_1 はメチル基、エチル基である)で表わされる化合物であり、具体的には無水酢酸、プロピオン酸、無水酢酸などがあげられる。

前記のごとき同一のカルボン酸から製造された酸無水物を用いると、フラン系化合物に導入されるアシル基が決定されるため好ましいが、フラン系化合物に導入されるアシル基が異なってもよい。あいには、加水分解により異なったカルボン酸を与える混合酸無水物を使用してもよい。

本発明に用いる有酸素スルホン酸としては、たとえばロートルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、フェニルスルホン酸などがあげられる。これらの有酸素スルホン酸は単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。これらのうちではロートルエンスルホン酸、メタンスルホン酸が、触媒活性が良好であり、しかも比較的安価で工業原料として入手しやすいなどの点から好ましい。

つぎに一般式(II)で表わされる 2-アシルフラ
ン系化合物を合成するに、(I)の原料の使用割合

および製法について説明する。

一般式(I)で表わされるフラン系化合物1モルに対して、一般式(II)で表わされる酸無水物が1.0～1.8モル、好ましくは1.1～1.5モル、有機スルホン酸が0.02～0.2モル、好ましくは0.05～0.1モル使用される。

前記一般式(I)で表わされる酸無水物の使用量が1.0モル未満になると、一般式(II)で表わされるフラン系化合物の未反応の量が多くなり、反応収率が低下する。一方、該使用量が1.8モルをこえて多くなっても収率はほとんど変化せず、単に溶剤として作用するのみであり、のちに行なう目的物の生成をしにくくするだけである。好ましい酸無水物の使用量としては反応収率の面から1.1～1.5モルの範囲、たとえばフランと無水酢酸とを用いるばあいには約1.2～1.3モルである。

前記有機スルホン酸の使用量が0.02モル未満になると、反応収率が著しく低下する原因となり、0.2モルをこえて使用しても収率はほと

んど変化せず、かえってフランの側鎖化を促進し、目的物の収率低下の原因となる。

通常は一般式(I)で表わされるフラン系化合物や一般式(II)で表わされる酸無水物が溶剤としても作用するため、あらためて溶剤を使用する必要はないが、要すればこれらの混合物100部(重量部、以下同様)に対して10～200部程度のエチルエーテル、ベンゼン、トルエンなどの溶剤を用いてもよい。

一般式(I)で表わされるフラン系化合物、一般式(II)で表わされる酸無水物、有機スルホン酸、要すれば溶剤を所定量仕込み、0～120℃、好ましくは10～100℃で1～8時間、好ましくは2～4時間反応させることによって、一般式(III)で表わされる2-アシルフラン系化合物が合成され、カルボン酸が副生する。

前記反応温度が0℃未満になると、反応速度が低下するため、反応時間が遅延したり、反応収率が低下したりするため好ましくなく、

120℃をこえると、沸点の低い原料であるフラ

ン系化合物が反応系外へ飛散したり、フラン系化合物の側鎖化を促進したりするため好ましくない。

また反応時の圧力は、通常は大気圧下で行なうが、反応物の沸点を考慮して数～10気圧の加圧下で行なうこともできる。

合成された2-アシルフラン系化合物を含む反応液に、仕込んだ酸無水物に対して1～2倍モル量、好ましくは1.1～1.3倍モル量のエタノールを仕込み、室温～50℃程度で約0.5～2時間程度反応させて、副生したカルボン酸および残存酸無水物がエステル化される。

エステル化に用いるアルコールとしては、目的物の抽出溶媒として作用するものでなければならず、しかも吸送するアルカリ洗浄時に当該アルコールと副生カルボン酸もしくは残存酸無水物とからえられるエステルが水系へ移行するものであってはならず、これらの条件を満足するものとしてエタノール、プロピルアルコール、ブタノールなど、好ましくはエタノールがあげ

られる。

エステル化反応においては、アシル化触媒として用いた有機スルホン酸がエステル化反応の触媒としても有効に作用し、上記のごとき反応条件で反応させるだけで副生したカルボン酸および残存酸無水物の70～90%をエステル化することができる。

エステル化反応終了後、たとえば炭酸ソーダ、苛性ソーダ、炭酸カリ、苛性カリなどの塩基性物質の水溶液などを用いて触媒である有機スルホン酸や残存カルボン酸が中和される。そのうち、目的物を酢酸エチルなどの抽出溶剤を用いて抽出し、蒸留などの方法により目的物である2-アシルフラン系化合物が単離される。なお副生カルボン酸などとアルコールとの反応により生成したエステルは、抽出溶剤としてそのまま使用しうる。

2-アシルフラン系化合物を合成したのち本発明の製法のようにエステル化せず、たとえば反応後ただちに炭酸ソーダ水溶液で中和し、

酢酸エチルなどの溶剤で目的生成物を抽出するような方法にしたがって2-アシルフラン系化合物を精製するに比し、本発明の製法のようにエステル化すると、生成したエステルが抽出溶剤として弱くとともに、中和により除去すべきカルボン酸の量が少なくなるため精製がしやすくなる。たとえば目的生成物である2-アセチルフランを常法に従って1部（重量部、以下同様）製造したに比しは1.6部以上の酢酸ソーダ・3水塩が副生し、排水処理などの問題が生ずる。一方、本発明の製法によると、カルボン酸塩は従来技術と比較して約1/5以下に減少し、中和のための反応容器も小容量のものでたりする。さらに目的生成物である2-アシルフラン系化合物は、概してわずかに水にも溶解するが、前記の塩基性水溶液の使用量が少なくて済むため、その結果抽出溶媒の使用量も低減しうる。

つぎに本発明の製法を実施例にもとづき説明する。

500gを加えて2-アセチルフランを抽出したのち、水500ccついで2%食塩水溶液500ccで洗浄した。そののち溶剤を除去し、粗2-アセチルフラン787gをえた。

えられた粗2-アセチルフランを減留により精製し（bp72~75℃（19mmHg））、GC純度99.7%の2-アセチルフラン688g（収率85.1%）をえた。

実施例2

攪拌装置、冷却管、温度計および滴下ロートを備えた容量300ccの4つ口フラスコにフラン34.0g（0.5モル）、プロピオン酸無水物84.6g（0.65モル）およびロートルエンズルホン酸・1水和物9.5g（0.05モル）を仕込んだのち、実施例1と同様にして2-プロピオニルフランを合成した。

プロピオニル化反応終了後、エタノール36.9gを加え、実施例1と同様にしてエステル化した。

そののち、炭酸ソーダ13gおよび水30gから

実施例1

攪拌装置、冷却管、温度計および滴下ロートを備えた容量5lの4つ口フラスコに、フラン500g（7.35モル）および無水酢酸600g（5.88モル）を仕込んだのち、反応系を冷却し、5~10℃に保ちながらロートルエンズルホン酸1水和物140g（0.73モル）および無水酢酸376g（3.68モル）からなる溶液を攪拌下に30分間を要して滴下した。そののち、系内温は反応熱により上昇し、最高温度90℃まで達したが、同温度に30分間保ったのち、さらに放冷状態で2.5時間攪拌をつづけ、2-アセチルフランを合成した。

アセチル化反応終了後、該反応液にエタノール542gを加え、攪拌しながら30℃で1時間反応させ、残存無水酢酸および副生酢酸のエステル化を行なった。

そののち、炭酸ソーダ166gおよび水500gからなる液を加え、残存酢酸およびロートルエンズルホン酸を中和し、該混合液に酢酸エチル

なる液を加えて中和し、ついで酢酸エチル50gを加えて2-プロピオニルフランを抽出した。そののち水50g、ひきつづき2%食塩水50gで洗浄し、溶剤を除去して粗2-プロピオニルフラン60.1gをえた。

えられた粗2-プロピオニルフランを減留により精製し（bp96~100℃（37mmHg））、GC純度99.6%の2-プロピオニルフラン52.4g（収率84.5%）をえた。

実施例3

実施例1で用いたフランを2-メチルフラン当モルにかえたほかは実施例1と同様にして、2-アセチル-5-メチルフランをえた（収率85.7%）。

実施例4

実施例1で用いたロートルエンズルホン酸・1水和物をメタンスルホン酸当モルにかえたほかは実施例1と同様にして、2-アセチルフランをえた（収率86.1%）。

〔発明の効果〕

本発明に用いる有機スルホン酸は、分解などしてもハロゲン化水素を発生せず、金属の腐蝕の問題が少なく、反応装置として特殊な材質のものを用いる必要がない。

また一般に酸性物質はフラン系化合物を樹脂化させる性質があるが、本発明に用いる有機スルホン酸を用いるとアシル化反応時の触媒活性が高く、本反応条件下では予想外に樹脂の副生が少なく、高収率でアシルフラン系化合物をうることができる。

その上フラン系化合物をアシル化反応させるばあい副生するカルボン酸は、従来はカルボン酸塩として廃水とともに廃棄していたが、本発明においてはアシル化触媒である有機スルホン酸をそのままエステル化触媒として機能させて、副生カルボン酸の大部分をエステルの形で回収し、しかも該エステルは反応混合液から目的生成物を単離、精製する際に不可欠である抽出溶媒としてそのまま使用しうるため、精製が容易となる。